

D9

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
 (VAGEL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
 22. MÄRZ 1954

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 907 170

KLASSE 120 GRUPPE 502

R 3272 IV d.120

Dr. Karl Büchner, Duisburg-Hamborn
 ist als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen (Rhld.)-Holten

Verfahren zur synthetischen Gewinnung von Alkoholen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen

Zusatz zum Patent 902 492

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 10. August 1950 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 4. Februar 1950

Patentanmeldung bekanntgemacht am 10. Juli 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. Februar 1954

Zur Gewinnung von synthetischen Alkoholen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen, insbesondere aus Wassergas, wurde im Patent 902 492 ein Kombinationsverfahren vorgeschlagen, bei dem zunächst ein Teil des Gasgemisches mit Eisenkatalysatoren zu stark sauerstoffhaltigen und olefinischen Syntheseprodukten umgesetzt wird. Diese Syntheseprodukte werden darauf unter hohem Druck mit Wassergas behandelt. Hierbei ergeben sich Reaktionsgemische, die vorwiegend Aldehyde und Alkohole enthalten. Daneben werden geringe oder höhere Mengen von ätherartig gebundenen sauerstoffhaltigen Verbindungen gebildet. Durch katalytische Anlagerung

von Wasserstoff lassen sich diese Gemische in 15 Endprodukte überführen, die vorwiegend aus Alkoholen der verschiedensten Molekülgröße bestehen. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die ätherartigen Produkte bisher nicht restlos zur Alkoholbildung ausgenutzt werden konnten. Zum größten Teil bestehen diese ätherartigen Verbindungen aus Acetalen, die sich mit Aldehyden aus im Gemisch vorhandenen oder während der Reaktion entstehenden Alkoholen bilden. Acetale und ähnliche Verbindungen zeigen weder eine Hydroxylzahl noch andere Kennzahlen, so daß ihre Menge analytisch nicht ohne weiteres angegeben werden kann. Ihre Bildung führt zu einer nicht 20 25

2 unerheblichen Verminderung der theoretisch möglichen Alkoholausbeute.

Es wurde gefunden, daß sich die Ausbeute an Alkoholen erhöhen läßt, wenn man die Hydrierung der aus den Kohlenoxydhydrierungsprodukten durch katalytische Wassergasanlagerung erhaltenen Reaktionsprodukte nicht mit Wasserstoff allein, sondern hydratisierend in Gegenwart von ausreichenden Mengen Wasser durchführt. Hierbei wird der primär durch Acetalauflösung neben dem Alkohol entstehende Aldehyd ebenfalls durch Wasserstoff zum Alkohol reduziert, so daß man sowohl den Alkohol der Aldehydkomponente als auch den der Alkoholkomponente als zusätzliche Alkoholmenge erhält.

Die erfundungsgemäß anzuwendende hydratisierende Hydrierung wird zweckmäßig mit Nickel enthaltenden Katalysatoren durchgeführt. Am besten verwendet man Katalysatoren, die aus Nickel und Magnesiumoxyd bestehen und als Trägerstoff Kieselgur enthalten. Durch kurzzeitige Wasserstoffbehandlung bei annähernd 160 bis 180° werden die in den Reaktionsprodukten vorhandenen Acetale gespalten, wobei die in Freiheit gesetzten Aldehyde zu Alkoholen aufhydriert werden.

Bei der abschließenden hydratisierenden Hydrierung der oxidierten Kohlenoxydhydrierungsprodukte muß eine Wassermenge anwesend sein, welche die von den aufzuspaltenden Ätherbindungen aufzunehmende Wassermenge möglichst übersteigt. Diese Wassermenge wird vor der hydrierenden Behandlung zugesetzt; teilweise kann sie aber auch von einer wäßrigen Katalysatorlösung geliefert werden, die bei der Hochdruck-Wassergas-Anlage rung benutzt wird und deren Wassergehalt sich zu einem geringen Teil in den Formylierungsprodukten löst.

Beispiel

Durch katalytische Wassergasumsetzung am Eisenkatalysatoren wurden im Zweistufenverfahren mit zwischen den Stufen in üblicher Weise eingeschalteter Kohlensäurewäsche und Ölwasche Kohlenoxydhydrierungsprodukte gewonnen, aus denen man unter Weglassung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe (Gasole), der wäßrigen Produkte und der Paraffinfraktion eine zwischen 50 bis 360° siedende Fraktion herausschnitt. Diese Fraktion besaß folgende Kennzahlen:

| | | | |
|----|---------------------------|-------|--------|
| | Dichte | = | 0,779 |
| | Brechungsindex | = | 1,4178 |
| | Hydroxylzahl | OHZ = | 212 |
| | Neutralisationszahl | NZ = | 0,2 |
| 55 | Esterzahl | EZ = | 12,3 |
| | Carbonylzah... . | COZ = | 21 |
| | Jodzahl | JZ = | 50 |

Von dieser Fraktion wurden 4800 ccm mit 60 1500 ccm einer Lösung vermischt, die bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $p_H = 5,8/1$ 13,6 g Co als $CoSO_4$ und 21 g MgO als $MgSO_4$ enthielt. Die Mischung wurde 90 Minuten bei 117 bis

188 kg/qcm und 150 bis 160° mit Wassergas behandelt, das 41 Volumprozent Kohlenoxyd und 51 Volumprozent Wasserstoff enthielt. Hierbei ergaben sich 4750 ccm eines Formylierungsproduktes, das folgende Kennzahlen aufwies:

| | | |
|---------------------------|-------|--------|
| Dichte | = | 0,812 |
| Brechungsindex | = | 1,4299 |
| Hydroxylzahl | OHZ = | 101 |
| Carbonylzah... . | COZ = | 51 |
| Neutralisationszahl | NZ = | 0,8 |
| Esterzahl | EZ = | 14,8 |
| Jodzahl | JZ = | 2 |

Die vorstehenden Zahlenwerte zeigen, daß von der Carbonylzah... offenbar annähernd 50% analytisch nicht nachweisbar sind, denn auf Grund der Jodzahlabnahme von 50 vor der Oxolierung auf 2 nach der Oxolierung, d. h. um etwa 48 Einheiten, hätte die Carbonylzah... auf etwa den doppelten Wert, d. h. auf annähernd 102 ansteigen müssen. Hieraus läßt sich erkennen, daß zwischen den entstandenen Aldehyden und Alkoholen teilweise ätherartige Verbindungen gebildet sein müssen.

Zur Freimachung dieser Alkoholmengen wurden die bei der katalytischen Wassergasanlagerung (Oxolierung) erhaltenen Produkte mit 400 ccm Wasser vermischt und mit 150 g eines Katalysators versetzt, der auf 100 Teile Ni-Metall 12 Teile Magnesiumoxyd und 60 Teile Kieselgur enthielt. Die Reaktionsmischung wurde sodann 60 Minuten bei 150 kg/qcm und 160° mit Wasserstoff behandelt.

Hierbei ergab sich ein Endprodukt, das folgende Kennzahlen aufwies:

| | | |
|---------------------------|-------|--------|
| Dichte | = | 0,808 |
| Brechungsindex | = | 1,4229 |
| Hydroxylzahl | OHZ = | 317 |
| Carbonylzah... . | COZ = | 2 |
| Neutralisationszahl | NZ = | 1 |
| Esterzahl | EZ = | 15 |
| Jodzahl | JZ = | 0 |

Wenn man die Hydrierung in der bisher üblichen Weise ohne ausreichenden Wasserzusatz durchführte, konnte eine Hydroxylzahl von nur 296 erreicht werden. Aus der Differenz zwischen den Hydroxylzahlen 317 und 296 ergibt sich, daß bei der erfundungsgemäßen Arbeitsweise eine Mehrausbeute von mindestens 6% Alkohole entstand.

PATENTANSPROCHE:

1. Verfahren zur synthetischen Gewinnung von Alkoholen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen, durch Umsetzung dieser Gasgemische, insbesondere von Wassergas, mit Eisenkatalysatoren, anschließende katalytische Anlagerung von Wassergas an die gewonnenen Kohlenoxydhydrierungsprodukte und abschließende Hydrierung mit Wasserstoff, nach Patent 902 492, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die aus den Kohlenoxyd-hydrierungsprodukten durch katalytische Wassergasanlagerung erhaltenen Reaktionsprodukte in Gegenwart von Wasser hydriert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydratisierende Hydrie-

rung unter Verwendung von Nickel enthaltenden Katalysatoren durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Nickel, Magnesiumoxyd und Kieselgur enthaltenden Katalysators.

TRANSLATION OF PARTS OF DE 907 170 (D9).

Example

By catalytic water gas conversion on iron catalysts a two-stage method with carbonic acid washing and oil washing inserted between the steps in usual fashion was used to obtain carbon monoxide hydrogenation products from which a fraction boiling between 50 and 360° was extracted, omitting the gaseous hydrocarbons (gasols), aqueous products and the paraffin fraction. This extracted fraction had the following characteristic values:

| | | |
|----------------------|---|--------|
| Density | = | 0.779 |
| Refractive index | = | 1.4178 |
| Hydroxyl value | = | 212 |
| Neutralization value | = | 0.2 |
| Ester value | = | 12.3 |
| Carbonyl value | = | 21 |
| Iodine value | = | 50 |

4800 cm³ of this fraction was mixed with 1500 cm³ of a solution containing 13.6 g Co as CoSO₄ and 21 g MgO as MgSO₄, at a hydrogen-ion concentration of p_H = 5.8/l. The mixture was treated for 90 minutes at 117 to 183 kg/cm² and 150 to 160° with water gas containing 41 volume percent of carbon monoxide and 51 volume percent of hydrogen. The result was 4750 cm³ of a formylation product having the following characteristic values:

| | | |
|----------------------|---|--------|
| Density | = | 0.812 |
| Refractive index | = | 1.4299 |
| Hydroxyl value | = | 101 |
| Carbonyl value | = | 51 |
| Neutralization value | = | 0.8 |
| Ester value | = | 14.8 |
| Iodine value | = | 2 |

The above numerical values show that approx. 50% of the carbonyl value is apparently not detectable analytically because the carbonyl value would have had to rise to about twice the value, i.e. to approx. 102, due to the decrease of iodine value from 50 before oxidation to 2 after oxidation, i.e. by about 48 units. This indicates that partly ethereal compounds must have formed between the resulting aldehydes and alcohols.

For liberating these quantities of alcohol the products obtained in catalytic water gas addition (oxoelation) were mixed with 400 cm³ water and with 150 g of a catalyst containing 12 parts of magnesium oxide and 60 parts of siliceous earth per 100 parts of Ni metal. The reaction mixture was thereupon treated with hydrogen for 60 minutes at 150 kg/cm² and 160°.

The resulting final product had the following characteristic values:

| | | |
|----------------------|---|--------|
| Density | = | 0.808 |
| Refractive index | = | 1.4229 |
| Hydroxyl value | = | 317 |
| Carbonyl value | = | 2 |
| Neutralization value | = | 1 |
| Ester value | = | 15 |
| Iodine value | = | 0 |

If hydrogenation was performed in the hitherto usual fashion without sufficient addition of water, a hydroxyl value of only 296 could be reached. The difference between hydroxyl values 317 and 296 indicates that a superior yield of at least 6% alcohols resulted with the inventive procedure.

Claim 1: A method for synthetically obtaining alcohols from gas mixtures containing carbon monoxide and hydrogen by reaction of said gas mixtures, in particular water gas, with iron catalysts, followed by catalytic addition of water gas to the obtained carbon monoxide hydrogenation products and finally hydrogenation with hydrogen, according to patent 902 492, characterized in that the reaction products obtained from the carbon monoxide hydrogenation products by catalytic water gas addition are hydrogenated in the presence of water.